

POWERED BY Dialog

New 4-anilino-pyrimidine derivatives - used as insecticides, acaricides and bactericides
Patent Assignee: UBE IND LTD**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 11116555	A	19990427	JP 97280191	A	19971014	199927	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 97280191 A (19971014)**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 11116555	A		12	C07D-239/47	

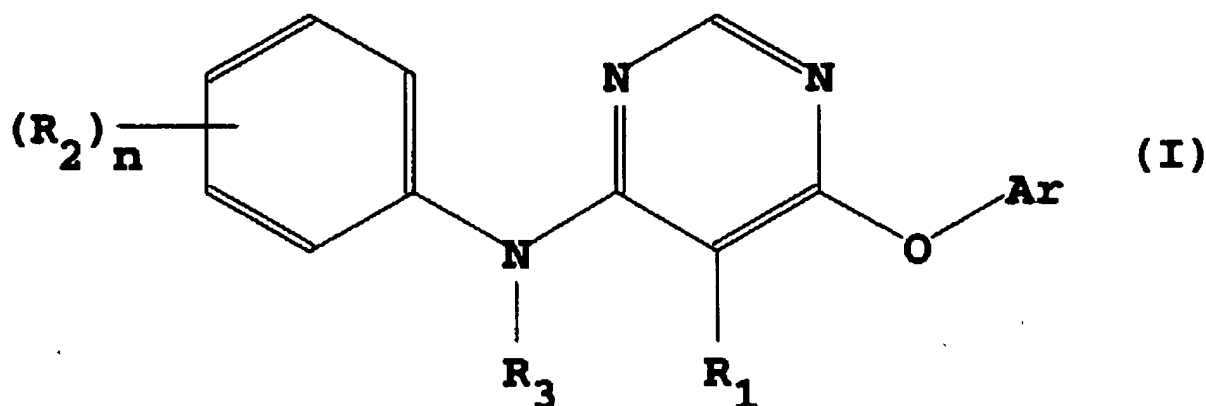
Abstract:

JP 11116555 A

4-Anilino-pyrimidine derivatives of formula (I) are new. R₁ = H, 1-4C alkyl or halo; R₂ = H, 1-4C haloalkoxy, phenoxy, halo, 1-4C alkyl or 1-4C haloalkyl; R₃: H, 2-5C acyl, 1-4C alkyl, 1-4C haloalkyl, 1-6C alkyl, phenoxy, 1-4c alkoxy, 1-4C alkylthio or methylene dioxyphenyl, naphthyl or phenyl having 1-4C haloalkoxy; and n = 1-3.

USE - (I) is useful for an insecticide, acaricide and bactericide.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12517398

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116555

(43)公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 239/47

C 0 7 D 239/47

Z

A 0 1 N 43/54

A 0 1 N 43/54

A

C 0 7 D 405/12

2 3 9

C 0 7 D 405/12

2 3 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平9-280191

(22)出願日

平成9年(1997)10月14日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 藤井 勝利

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 堤内 清志

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 山中 良典

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

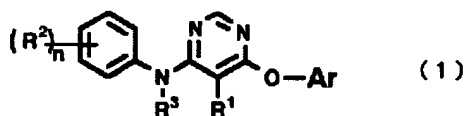
(54)【発明の名称】 4-アニリノピリミジン誘導体及びそれを有効成分とする農園芸用の殺虫・殺ダニ・殺菌剤

(57)【要約】

【効果】優れた殺虫, 殺ダニ, 殺菌効力を有する。

【構成】次式

【化1】

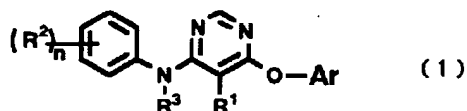


(式中、 R^1 は、水素原子、C1～4アルキル基又はハロゲン原子を表し； R^2 は、水素原子、C1～4ハロアルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、C1～4アルキル基又はC1～4ハロアルキル基を表し； R^3 は、水素原子、C2～5アシル基又はC1～4アルキル基を表し；Arは、非置換もしくは置換基としてハロゲン原子、C1～4ハロアルキル基、C1～6アルキル基、フェノキシ基、C1～4アルコキシ基、C1～4アルキルチオ基もしくはC1～4ハロアルコキシ基を有するフェニル基、ナフチル基又はメチレンジオキシフェニル基を表し；nは、1～3の整数を表す。)で示される4-アニリノピリミジン誘導体及びそれを有効成分とする農園芸用の殺虫・殺ダニ・殺菌剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】次式(1)：

【化1】



(式中、 R^1 は、水素原子、炭素数原子数1～4個のアルキル基又はハロゲン原子を表し； R^2 は、水素原子、炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～4個のアルキル基又は炭素原子数1～4個のハロアルキル基を表し； R^3 は、水素原子、炭素原子数2～5個のアシル基又は炭素原子数1～4個のアルキル基を表し；Arは、非置換もしくは置換基としてハロゲン原子、炭素原子数1～4個のハロアルキル基、炭素原子数1～6個のアルキル基、フェノキシ基、炭素原子数1～4個のアルコキシ基、炭素原子数1～4個のアルキルチオ基もしくは炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基を有するフェニル基、ナフチル基又はメチレンジオキシフェニル基を表し；nは、1～3の整数を表す。)で示される4-アニリノピリミジン誘導体。

【請求項2】請求項1記載の式(1)で示される4-アニリノピリミジン誘導体を有効成分とする農園芸用の殺虫・殺ダニ・殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤などとして有用な4-アニリノピリミジン誘導体に関するものである。

【0002】

【従来技術の説明】アニリノピリミジン誘導体は、例えば、特表平7-508999号公報に殺虫剤及び殺ダニ剤として有用であることが記載されている。しかしながら、開示された化合物は特定の4, 6-ジアニリノピリミジンのみであり、本発明の様な4-アニリノピリミジン誘導体の具体的な開示はない。さらに、この4, 6-ジアニリノピリミジンは、殺虫剤、殺ダニ剤及び殺菌剤としての効果が弱いので、実用的なものとは言えない。また、特表平9-506363号公報にも4, 6-ジアニリノピリミジン誘導体が開示され、チロキシキナーゼ阻害剤としての用途が記載されているが、本発明の様な4-アニリノピリミジン誘導体の具体的な開示はなく、殺虫剤、殺ダニ剤及び殺菌剤としての効果に関する記載もない。

【0003】

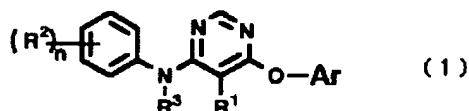
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な4-アニリノピリミジン誘導体及び殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤などとして有用な4-アニリノピリミジン誘導体を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するために検討した結果、新規な4-アニリノピリミジン誘導体が殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤などとして優れた防除活性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は次の通りである。第1の発明は、次式(1)：

【0005】

【化2】



【0006】(式中、 R^1 は、水素原子、炭素数原子数1～4個のアルキル基又はハロゲン原子を表し； R^2 は、水素原子、炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～4個のアルキル基又は炭素原子数1～4個のハロアルキル基を表し； R^3 は、水素原子、炭素原子数2～5個のアシル基又は炭素原子数1～4個のアルキル基を表し；Arは、非置換もしくは置換基としてハロゲン原子、炭素原子数1～4個のハロアルキル基、炭素原子数1～6個のアルキル基、フェノキシ基、炭素原子数1～4個のアルコキシ基、炭素原子数1～4個のアルキルチオ基もしくは炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基を有するフェニル基、ナフチル基又はメチレンジオキシフェニル基を表し；nは、1～3の整数を表す。)で示される4-アニリノピリミジン誘導体に関するものである。第2の発明は、前記の式(1)で示される4-アニリノピリミジン誘導体を有効成分とする農園芸用の殺虫・殺ダニ・殺菌剤に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。目的化合物である新規な4-アニリノピリミジン誘導体及びその製造原料で表した $R^1 \sim R^3$ 、Ar、n及びXは、次の通りである。

【 R^1 】 R^1 としては、水素原子、炭素原子数1～4個のアルキル基、ハロゲン原子を挙げるができる。アルキル基としては、直鎖状又は分岐状のものを挙げるができるが、好ましくはCH₃である。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などを挙げるができるが；好ましくは、塩素原子である。

【0008】【 R^2 】 R^2 としては、水素原子、炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基、フェノキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～4個のアルキル基、炭素原子数1～4個のハロアルキル基を挙げるができるが；好ましくは、n=1のときには水素原子、炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基、ハロゲン原子又は炭素原子数1～4個のアルキル基であり、n=2のときには炭素

原子数1～4個のハロアルキル基又は／及びハロゲン原子である。置換基の位置は、特に限定されないが；好ましくは3，4位である。炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基としては、1～5個のハロゲン原子で置換された直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは CF_3O である。ハロゲン原子としては、フッ素原子，塩素原子，臭素原子，ヨウ素原子などを挙げることができるが；好ましくは、フッ素原子，塩素原子である。炭素原子数1～4個のアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 CH_3 である。炭素原子数1～4個のハロアルキル基としては、1～5個のハロゲン原子で置換された直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは CF_3 である。

【0009】 (R^3) R^3 としては、水素原子，炭素原子数2～5個のアシル基，炭素原子数1～4個のアルキル基を挙げることができる。炭素原子数2～5個のアシル基としては、直鎖状又は分岐状の脂肪酸残基を挙げることができるが；好ましくは、 CH_3CO ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ ， $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CO}$ である。炭素原子数1～4個のアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 CH_3 である。

【0010】 (Ar) Ar としては、フェニル基，ナフチル基，メチレンジオキシフェニル基を挙げることができる。フェニル基は、非置換もしくは置換基としてハロゲン原子，炭素原子数1～4個のハロアルキル基，炭素原子数1～6個のアルキル基，フェノキシ基，炭素原子数1～4個のアルコキシ基，炭素原子数1～4個のアルキルチオ基，炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基などを有することができる。そして、これらの置換基の位置は、特に限定されないが；好ましくは3，4位である。ハロゲン原子としては、前述のハロゲン原子が挙げられるが；好ましくは、フッ素原子，塩素原子，臭素原子である。炭素原子数1～4個のハロアルキル基としては、1～5個のハロゲン原子で置換された直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 CF_3 である。

【0011】炭素原子数1～6個のアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 C_2H_5 ， $t\text{-C}_4\text{H}_9$ である。炭素原子数1～4個のアルコキシ基としては、直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 CH_3O である。炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基としては、1～5個のハロゲン原子で置換された直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 CF_3O である。炭素原子数1～4個のアルキルチオ基としては、直鎖状又は分岐状のものを挙げることができるが；好ましくは、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}$ である。

(n) n としては、1～3の整数を挙げることができるが；好ましくは、1又は2である。

(X) X としては、前述のハロゲン原子が挙げられるが；好ましくは、塩素原子，臭素原子である。

【0012】化合物(1)としては、前記の各種の置換基を組み合わせたものを挙げることができるが、薬効の面から好ましいものは、次の通りである。化合物(1)としては、前記の各種の置換基を組み合わせたものを挙げることができるが、薬効の面から好ましいものは、次の通りである。

(1) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar がハロゲン原子及び炭素原子数1～4個のハロアルキル基を置換基として有するフェニル基であるもの。

(2) R^1 ， $(\text{R}^2)_n$ 及び R^3 が水素原子であり、 Ar がハロゲン原子及び炭素原子数1～4個のハロアルキル基を置換基として有するフェニル基であるもの。

(3) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar が炭素原子数1～6個のアルキル基を置換基として有するフェニル基であるもの。

(4) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar がハロゲン原子を置換基として有するフェニル基であるもの。

(5) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar が炭素原子数1～4個のアルキルチオ基を置換基として有するフェニル基であるもの。

【0013】(6) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar がハロゲン原子及びそれと同種もしくは異なるハロゲン原子を置換基として有するフェニル基であるもの。

(7) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar がナフチル基であるもの。

(8) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar がメチレンジオキシフェニル基であるもの。

(9) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 Ar が炭素原子数1～4個のハロアルキル基を置換基として有するフェニル基であるもの。

(10) R^1 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、 R^3 が炭素原子数2～5個のアシル基であり、 Ar がハロゲン原子及び炭素原子数1～4個のハロアルキル基を置換基として有するフェニル基であるもの。

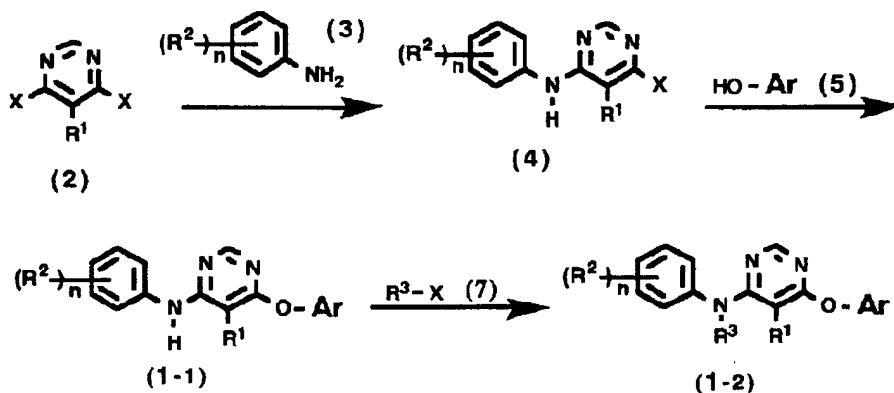
(11) R^1 及び R^3 が水素原子であり、 $(\text{R}^2)_n$ が炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であ

り、Arが炭素原子数1～4個のハロアルコキシ基を置換基として有するフェニル基であるもの。

(12) R¹ が水素原子であり、(R²)_nが炭素原子数1～4個のハロアルキル基及びハロゲン原子であり、R³が炭素原子数1～4個のアルキル基であり、Arがハロゲン原子及び炭素原子数1～4個のハロアルキル基を置換基として有するフェニル基であるもの。

【0014】化合物(1)は、以下に示す製法1又は製法2によって合成することができる。

〔製法1〕次に示すように、市販の化合物(2)及び化



【0016】(式中、R¹～R³、Ar、n及びXは、前記と同義である。)

中間体である化合物(4)を得る反応における溶媒の種類としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタリン、石油エーテル、リグロイン、ヘキサン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、シクロヘキサンのような塩素化された又はされていない芳香族、脂肪族、脂環式の炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのようなエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのようなケトン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのようなアミド類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのようなニトリル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのようなアルコール類；トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリンなどのような有機塩基；1，3-ジメチル-2-イミダゾリドン；ジメチルスルホキシド；前記溶媒の混合物などを挙げることができる。

【0017】溶媒の使用量は、化合物(3)が2～80重量%になるようにして使用することができるが；3～20重量%が好ましい。塩基の種類としては、特に限定されず、例えば、化合物(3)と同一のアニリン、トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン、DBUなどの有機塩基、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、水酸化ナトリウム、

化合物(3)を溶媒中で塩基の存在下に反応させることによって中間体である化合物(4)を得、次いで、市販の化合物(5)と溶媒中で塩基の存在下に反応させることによって目的化合物(1-1)を製造することができる。そして、さらに、市販されている原料化合物(7)と溶媒中で塩基の存在下に反応させることによって目的化合物(1-2)を製造することができる。

【0015】

〔化3〕

水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基を挙げることができるが；化合物(3)と同一のアニリン及びトリエチルアミンなどの有機塩基が好ましい。塩基の使用量は、化合物(3)に対して1～10倍モルであるが；1～5倍モルが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、室温から使用する溶媒の沸点以下の温度範囲内であり；50～100℃が好ましい。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが；通常1～10時間である。化合物(3)の使用量は、化合物(2)に対して化合物(3)が1～2倍モルであるが；1～1.2倍モルが好ましい。

【0018】化合物(4)から化合物(1-1)を得る反応における溶媒の種類としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、前述の溶媒が好適に使用でき、溶媒の使用量は、化合物(4)が2～80重量%になるようにして使用することができるが；3～20重量%が好ましい。塩基の種類としては、特に限定されず、前述の塩基が好適に使用できるが、炭酸カリウムなどの無機塩基が好ましい。塩基の使用量は、化合物(5)に対して1～10倍モルであるが；1～3倍モルが好ましい。反応温度は、特に限定されないが、室温から使用する溶媒の沸点以下の温度範囲内であり；100～120℃が好ましい。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが；通常1～8時間である。

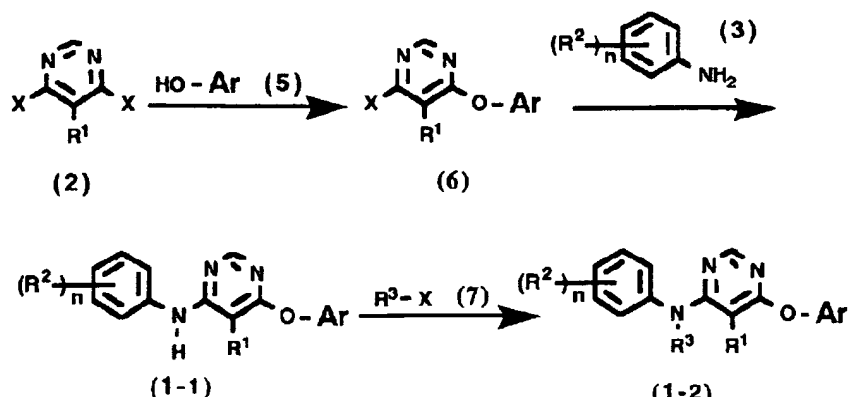
【0019】〔製法2〕次に示すように、市販の化合物(2)及び化合物(5)を溶媒中で塩基の存在下に反応させることによって中間体である化合物(6)を得、次

いで、市販の化合物(3)と溶媒中で塩基の存在下に反応させることによって目的化合物(1-1)を製造することができる。そして、さらに、市販されている原料化合物(7)と溶媒中で塩基の存在下に反応させることによ

って目的化合物(1-2)を製造することができる。

【0020】

【化4】



【0021】(式中、R¹～R³、Ar、n及びXは、前記と同義である。)

中間体である化合物(6)を得る反応における溶媒の種類としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、前述の溶媒が好適に使用でき、溶媒の使用量は、化合物(5)が2～80重量%になるようにして使用することができるが、3～20重量%が好ましい。塩基の種類としては、特に限定されず、前述の塩基が好適に使用できるが、炭酸カリウムなどの無機塩基が好ましい。

【0022】反応温度は、特に限定されないが、室温から使用する溶媒の沸点以下の温度範囲内であり、100～120℃が好ましい。塩基の使用量は、化合物(5)に対して1～5倍モルであるが、1～2倍モルが好ましい。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常1～8時間である。化合物(6)から化合物

(1-1)を得る反応における溶媒の種類としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、前述の溶媒が好適に使用でき、溶媒の使用量は、化合物(6)が2～80重量%になるようにして使用することができるが、3～20重量%が好ましい。塩基の種類としては、特に限定されず、前述の塩基が好適に使用できるが、化合物(3)と同一のアニリン及びトリエチルアミンなどの有機塩基が好ましい。塩基の使用量は、化合物(3)に対して1～5倍モルであるが、1～2倍モルが好ましい。

【0023】反応温度は、特に限定されないが、室温から使用する溶媒の沸点以下の温度範囲内であり、100～130℃が好ましい。反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常1～8時間である。さらに、製法(1)と同様に市販されている原料化合物(7)と溶媒中で塩基の存在下に反応させることによって目的化合物(1-2)を製造することができる。以上のようにして製造された目的の化合物(1)は、反応終了後、抽

出、濃縮、濾過などの通常の後処理を行い、必要に応じて再結晶、各種クロマトグラフィーなどの公知の手段で適宜精製することができる。化合物(1)としては、後述の表1～4中に示した化合物を挙げることができる。

【0024】本発明の化合物(1)で防除効果が認められるものとしては、農園芸害虫〔例えば、半翅目(ウンカ類、ヨコバイ類、アブラムシ類、コナジラミ類など)、鱗翅目(ヨトウムシ類、コナガ、ハマキムシ類、メイガ類、シンクイムシ類、モンシロチョウなど)、鞘翅目(ゴミムシダマシ類、ゾウムシ類、ハムシ類、コガネムシ類など)、ダニ目(ハダニ科のミカンハダニ、ナミハダニなど、フシダニ科のミカンサビダニなど)〕、衛生害虫(例えば、ハエ、カ、ゴキブリなど)、貯穀害虫(コクストモドキ類、マメゾウムシ類など)、木材害虫(例えば、イエシロアリ、ヤマトシロアリ、ダイコクシロアリなどのシロアリ類、ヒラタキクイムシ類、シバノムシ類、シンクイムシ類、カミキリムシ類、クイムシ類など)、土壌中のネコブセンチュウ、マツノザイセンチュウ、ネダニなどを挙げることができ、また、農園芸病原菌(例えば、コムギ赤さび病、大麦うどんこ病、キュウリべと病、イネいもち病、トマト疫病など)を挙げることができる。

【0025】本発明の農園芸用の殺虫剤、殺ダニ剤及び殺菌剤は、化合物(1)の1種以上を有効成分として含有するものである。化合物(1)は、化合物(1)だけで使用することもできるが、通常は常法によって、担体、界面活性剤、分散剤、補助剤などを配合(例えば、粉剤、乳剤、微粒剤、粒剤、水和剤、油性の懸濁液、エアゾールなどの組成物として調製する)して使用することが好ましい。担体としては、例えば、タルク、ベントナイト、クレイ、カオリン、ケイソウ土、ホウソウ土、パーミキュライト、消石灰、ケイ砂、硫安、尿素などの固体担体；炭化水素(クロシン、鉱油など)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、

塩素化炭化水素（クロロホルム、四塩化炭素など）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、ケトン類（アセトン、シクロヘキサノン、イソホロンなど）、エステル類（酢酸エチル、エチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチルなど）、アルコール類（メタノール、*n*-ヘキサノール、エチレングリコールなど）、極性溶媒（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど）、水などの液体担体；空気、窒素、炭酸ガス、フロンなどの気体担体（この場合には、混合噴射することができる）などを挙げることができる。

【0026】本剤の動植物への付着、吸収の向上、薬剤の分散、乳化、展着などの性能を向上させるために使用できる界面活性剤や分散剤としては、例えば、アルコール硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテルなどを挙げることができる。そして、その製剤の性状を改善するためには、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴムなどを補助剤として用いることができる。

【0027】本剤の製造では、前記の担体、界面活性剤、分散剤及び補助剤をそれぞれの目的に応じて、各々単独で又は適当に組み合わせて使用することができる。本発明の化合物（1）を製剤化した場合の有効成分濃度は、乳剤では通常1～50重量％、粉剤では通常0.3～25重量％、水和剤では通常1～90重量％、粒剤では通常0.5～5重量％、油剤では通常0.5～5重量％、エアゾールでは通常0.1～5重量％である。これらの製剤を適当な濃度に希釈して、それぞれの目的に応じて、植物茎葉、土壌、水田の水面に散布するか、又は直接施用することによって各種の用途に供することができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を参考例及び実施例によって具体的に説明する。なお、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

参考例1【化合物（4）の合成】

(1) 6-クロロ-4-(3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ)ピリミジンの合成
4, 6-ジクロロピリミジン（3.0 g）、3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリン（3.6 g）及びトリエチルアミン（3.3 g）をエタノール（30 ml）に溶解し、10時間還流した。次いで、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200、酢酸エチル：トルエン＝1：5溶出）により精製し、淡黄色小板状結晶である目的物（3.0 g）を得た。

m. p. 159～161℃

【0029】参考例2【化合物（6）の合成】

(1) 6-クロロ-4-(3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ)ピリミジンの合成

4, 6-ジクロロピリミジン（6.0 g）をジメチルスルホキシド（100 ml）に溶解し、炭酸カリウム（6.3 g）を加え、40～50℃に加温攪拌下に3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノール（7.2 g）のジメチルスルホキシド（50 ml）溶液を滴下した。滴下終了後、同温度で4時間攪拌反応した。次いで、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200、トルエン溶出）により精製し、無色板状結晶である目的物（11.5 g）を得た。

m. p. 57～58℃

【0030】(2) 6-クロロ-4-(3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ)-5-メチルピリミジンの合成

4, 6-ジクロロ-5-メチルピリミジン（2.4 g）と3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノール（1.8 g）をジメチルスルホキシド（30 ml）に溶解し、炭酸カリウム（2.0 g）を加え、40～50℃で8時間攪拌反応した。次いで、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200、トルエン溶出）により精製し、無色結晶である目的物（2.7 g）を得た。

m. p. 93～94℃

【0031】参考例3【特表平7-508999号公報開示化合物N0. 9の合成】

(1) 4, 6-ビス（3-トリフルオロメチルアニリノ）ピリミジンの合成

4, 6-ジクロロピリミジン（2.0 g）と3-トリフルオロメチルアニリン（6.5 g）を100～120℃で6時間攪拌反応した。次いで、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー（ワコーゲルC-200、酢酸エチル：トルエン＝1：4溶出）により精製し、淡褐色結晶である目的物（1.1 g）を得た。

【0032】m. p. 187～191℃

¹H-NMR (CDCl₃, δ値, ppm)

6.30 (s, 1H)、7.21～7.28 (m, 3H)、7.41～7.49 (m, 3H)、7.78～7.90 (m, 4H)、8.41 (s, 1H)

【0033】実施例1【化合物（1）の合成】

(1) 6-(3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ)-4-(3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ)ピリミジンの合成【化合物1】の合成 6

ークロロ-4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ) ピリミジン (1.5 g) と3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリン (1.8 g) を100~130℃で6時間攪拌反応した。反応終了後、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー (ワコーゲルC-200, 酢酸エチル:トルエン=1:3 溶出) により精製し、無色板状結晶である目的物 (1.3 g) を得た。

m. p. 105~108℃

【0034】(2) 6- (4-フルオロフェノキシ) -4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ) ピリミジンの合成 [化合物8] の合成

6-クロロ-4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ) ピリミジン (0.5 g) と4-フルオロフェノール (0.2) をジメチルスルホキシド (10 ml) に溶解し、炭酸カリウム (0.4 g) を加え、80~100℃で3時間攪拌反応した。反応終了後、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー (ワコーゲルC-200, 酢酸エチル:トルエン=1:9 溶出) により精製し、淡黄色粉状結晶である目的物 (0.56 g) を得た。

m. p. 135~137℃

【0035】(3) N-アセチル-6- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ) -4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ) ピリミジンの合成 [化合物21] の合成

6- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ) -4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ) ピリミジン (1.7 g) をテトラヒドロフラン (50 ml) に溶解し、水素化ナトリウム (60% in-oil 1.0 g) を加え、室温で1時間攪拌した。次いで、アセチルクロライド (1.0 g) を加え、50~60℃で

4時間攪拌した。反応終了後、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー (ワコーゲルC-200, 酢酸エチル:トルエン=1:10 溶出) により精製し、無色粉状結晶である目的物 (1.0 g) を得た。

m. p. 94~97℃

¹H-NMR (CDCl₃, δ 値, ppm)

2.10 (s, 3H)、7.18~7.62 (m, 7H)、8.41 (m, 1H)

【0036】(4) N-メチル-6- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ) -4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ) ピリミジンの合成 [化合物24] の合成

6- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェノキシ) -4- (3-トリフルオロメチル-4-フルオロアニリノ) ピリミジン (1.0 g) と水酸化カリウム (0.2 g) をアセトン (30 ml) に溶解し、室温で1時間攪拌した。次いで、ヨウ化メチル (1.0 g) を加え、50~60℃で4時間攪拌した。反応終了後、水を加え分離する油状物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下に酢酸エチルを留去し、得られた残差をカラムクロマトグラフィー (ワコーゲルC-200, 酢酸エチル:トルエン=1:10 溶出) により精製し、淡黄色粉状結晶である目的物 (0.8 g) を得た。

m. p. 94~97℃

¹H-NMR (CDCl₃, δ 値, ppm)

3.48 (s, 3H)、7.15~7.58 (m, 7H)、8.35 (m, 1H)

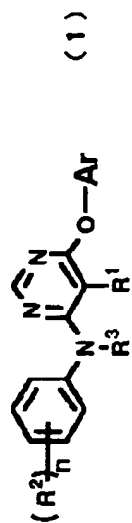
【0037】(5) その他の化合物 (1) の合成

前記の(1)~(4)に記載の方法に準じて合成した化合物 (1) を、表1~4に示す。

【0038】

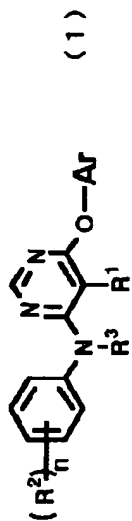
【表1】

【0039】



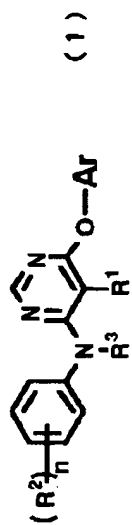
化合物	R ¹	(R ²) _n	R ³	Ar	物性
1	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p.105~108℃
2	H	H	H		m.p.117~119℃
3	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p.177~179℃
4	H	4-OCF ₃	H		m.p.118~119℃
5	H	4-	H		m.p.166~167℃
6	CH ₃	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p.178~180℃
7	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p.105~107℃
8	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p.135~137℃
9	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p.142~144℃
10	H	3-CF ₃ , 4-F	H		n _D ^{20.0} 1.5632

[0040]



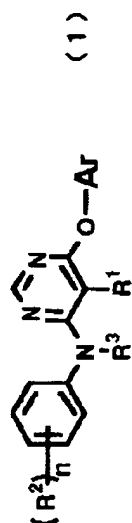
化合物	R ¹	(R ²) _n	R ³	Ar	物性
11	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p. 104~107°C
12	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{20.0}$ 1.5920
13	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p. 112~114°C
14	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{20.0}$ 1.5892
15	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{20.0}$ 1.5582
16	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{21.6}$ 1.5893
17	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{22.5}$ 1.5854
18	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p. 94~96°C
19	H	3-CF ₃ , 4-F	H		粘稠液体
20	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{22.7}$ 1.5172

【0041】



化合物	R ¹	(R ²) _n	R ³	Ar	物性
21	H	3-CF ₃ , 4-F	COCH ₃		m.p. 94~97℃
22	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{20.0}$ 1.5706
23	H	3-CF ₃ , 4-F	H		$n_D^{20.0}$ 1.5202
24	H	3-CF ₃ , 4-F	CH ₃		m.p. 108~109℃
25	H	3-CF ₃ , 4-F	COCH ₃ H _{7-n}		m.p. 93~95℃
26	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p. 114~115℃
27	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p. 110~113℃
28	H	3-CF ₃ , 4-F	H		m.p. 147~148℃
29	H	3-CF ₃ , 4-Cl	H		
30	H	3-CF ₃ , 4-Cl	CH ₃		

【表4】



化合物	R ¹	(R ²) _n	R ³	Ar	物 性
31	H	3-CF ₃ , 4-Cl	COCH ₃		
32	H	3-CF ₃ , 4-Cl	COC ₂ H ₅		
33	Cl	3-CF ₃ , 4-Cl	H		
34	H	4-F	H		
35	H	4-Cl	H		
36	H	4-CH ₃	H		

【0042】実施例2〔製剤の調製〕

(1)粒剤の調製

化合物(1)を5重量部、ベントナイト35重量部、タルク57重量部、ネオペレックスパウダー(商品名;花王株式会社製)1重量部及びリグニンスルホン酸ソーダ2重量部を均一に混合し、次いで少量の水を添加して混練した後、造粒、乾燥して粒剤を得た。

【0043】(2)水和剤の調製

化合物(1)を10重量部、カオリン70重量部、ホワイトカーボン18重量部、ネオペレックスパウダー(商品名;花王株式会社製)1.5重量部及びデモール(商品名;花王株式会社製)0.5重量部を均一に混合し、次いで粉碎して水和剤を得た。

【0044】(3)乳剤の調製

化合物(1)を20重量部及びキシレン70重量部に、トキサノン(商品名;三洋化成工業製)10重量部を均

一に混合し、溶解して乳剤を得た。

【0045】(4)粉剤の調製

化合物(1)を5重量部、タルク50重量部及びカオリン45重量部均一に混合して粉剤を得た。

【0046】実施例3〔効力試験〕

(1)ハスモンヨトウに対する効力試験

実施例2に準じて調製した表1~4に示す化合物(1)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で各々500ppmに希釈し、これらの各薬液中にダイズ本葉を30秒間浸漬し、各プラスチックカップに1枚ずつ入れて風乾した。これらのカップ内に各々10頭のハスモンヨトウ(2齢幼虫)を放って蓋をし、25℃の定温室に放置し、2日後に各カップ内の生死虫数を数えて殺虫率を求めた。殺虫率は、化合物1, 9, 21が80%以上であった。なお、対照として用いた特表平7-508999号公報に開示されている化合物(No. 9)の殺

虫率は、0%であった。

【0047】(2)コナガに対する効力試験

実施例2に準じて調製した表1～4に示す化合物(1)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で各々300ppmに希釈し、これらの各薬液中にキャベツ葉片(5×5cm)を30秒間浸漬し、各プラスチックカップに1枚ずつ入れて風乾した。これらのカップ内に各々10頭のコナガ(3齢幼虫)を放って蓋をし、25℃の定温室に放置し、2日後に各カップ内の生死虫数を数えて殺虫率を求めた。殺虫率は、化合物1, 7, 20, 21, 23, 24が80%以上であった。なお、対照として用いた特表平7-508999号公報に開示されている化合物(N0.9)の殺虫率は、30%であった。

【0048】(3)ナミハダニ雌成虫に対する効力試験

実施例2に準じて調製した表1～4に示す化合物(1)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で各々300ppmに希釈し、これらの各薬液中に10頭のナミハダニ雌成虫を寄生させた各インゲン葉片(直径20mm)を15秒間ずつ浸漬した。次に、これらの葉片を25℃の定温室に放置し、3日後に各葉片における生死虫数を数えて殺ダニ率を求めた。殺ダニ率は、化合物1, 7, 10, 12, 15～25, 27が80%以上であった。なお、対照として用いた特表平7-508999号公報に開示されている化合物(N0.9)の殺虫率は、0%であった。

【0049】(4)イネいもち病に対する防除効力試験
(予防試験)

直径6cmのプラスチック植木鉢に1鉢あたり10本のイネ(品種:日本晴)を育成し、1.5葉期の幼植物体に、実施例2に準じて調製した表1～4に示す化合物

(1)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で各々500ppmに希釈し、1鉢あたり20mlずつ散布した。散布後、2日間ガラス温室で栽培し、次いで、罹病葉から調製したイネいもち病菌の分生孢子懸濁液を植物葉に均一に噴霧接種した。接種後、5日間28℃の温室内で育成し、葉に現われたイネいもち病病斑の程度を調査した。病斑面積は、化合物1, 7が10%以下を示した。なお、対照として用いた特表平7-508999号公報に開示されている化合物(N0.9)は、全体が罹病していた。

【0050】(5)キュウリべと病に対する防除効力試験
(予防試験)

直径6cmのプラスチック植木鉢に1鉢あたり1本のキュウリ(品種:相模反白)を育成し、1.5葉期の幼植物体に、実施例2に準じて調製した表1～4に示す化合物(1)の各水和剤を界面活性剤(0.01%)を含む水で各々500ppmに希釈し、1鉢あたり20mlずつ散布した。次いで、キュウリべと病遊走子嚢を罹病葉から調製し、これを植物体の上からまんべんなく噴霧接種した。接種後、2日間20℃暗黒下に保った後、5日間ガラス温室で育成し、第1葉に現われたキュウリべと病病斑の程度を調査した。無処理区の病斑の程度と比較した薬剤効果を判定した。病斑面積は、化合物1, 2が20%以下を示した。なお、対照として用いた特表平7-508999号公報に開示されている化合物(N0.9)は、全体が罹病していた。

【0051】

【発明の効果】本発明の新規な4-アニリノピリミジン誘導体は、殺虫、殺ダニ、殺菌などの優れた効果を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 和幸

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内